

日本国特許庁 02.10.00

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

JP00/6853

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application:

1999年10月 5日

REC'D 17 NOV 2000

WIPO PCT

出願番号
Application Number:

平成11年特許願第284871号

出願人
Applicant(s):

松下電器産業株式会社

4

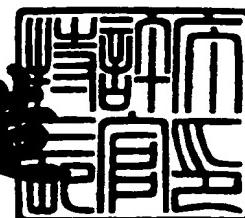
PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年11月 6日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-3089971

【書類名】 特許願

【整理番号】 2032610011

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G01N 27/30

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 渡邊 基一

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 湯川 糸子

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 吉岡 俊彦

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 南海 史朗

【発明者】

【住所又は居所】 香川県高松市古新町8番地の1 松下寿電子工業株式会社内

【氏名】 中山 潤子

【発明者】

【住所又は居所】 香川県高松市古新町8番地の1 松下寿電子工業株式会社内

【氏名】 宮崎 正次

【発明者】

【住所又は居所】 香川県高松市古新町8番地の1 松下寿電子工業株式会
社内

【氏名】 馬場 英行

【識別番号】 000005821

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真1006番地

【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100072431

【弁理士】

【氏名又は名称】 石井 和郎

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 066936

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9905716

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 グルコースセンサ

【特許請求の範囲】

【請求項1】 電気絶縁性基板、前記基板上に設けられた少なくとも作用極と対極を有する電極系、および前記電極系に接してまたはその近傍に形成され、少なくともピロロキノリンキノンを補酵素としたグルコースデヒドロゲナーゼを含む反応層を具備するグルコースセンサであって、前記反応層が、グルコン酸およびその塩からなる群より選択される少なくとも1種の添加剤を含むことを特徴とするグルコースセンサ。

【請求項2】 前記反応層が、さらに、フタル酸、フタル酸の塩、マレイン酸、マレイン酸の塩、コハク酸、およびコハク酸の塩からなる群より選択される少なくとも1種の添加剤を含む請求項1に記載のグルコースセンサ。

【請求項3】 前記反応層が、さらにカルシウムイオンを含む請求項1または2に記載のグルコースセンサ。

【請求項4】 前記グルコン酸の塩が、グルコン酸カリウム、グルコン酸ナトリウム、グルコン酸カルシウム、グルコン酸コバルト、またはグルコン酸銅である請求項1～3のいずれかに記載のグルコースセンサ。

【請求項5】 前記反応層が、さらに電子メディエータを含む請求項1～4のいずれかに記載のグルコースセンサ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、試料中の特定成分を迅速かつ簡便に高精度で定量することができるグルコースセンサに関する。さらに具体的には、本発明は、ピロロキノリンキノンを補酵素としたグルコースデヒドロゲナーゼを用いたグルコースセンサに関する。

【0002】

【従来の技術】

従来から、試料液の希釈や攪拌などを行うことなく試料液中の特定成分を簡易

に定量する方式として、様々なバイオセンサが提案されている。バイオセンサの一例として、例えば次のようなセンサが知られている（特開平2-062952号公報）。

このバイオセンサは、絶縁性基板上にスクリーン印刷などの方法で作用極、対極および参照極からなる電極系を形成し、この電極系上に接して親水性高分子と酸化還元酵素と電子受容体とを含む酵素反応層を形成することによって作製される。

このバイオセンサの酵素反応層上に基質を含む試料液を滴下すると、酵素反応層が溶解して酵素と基質が反応し、これにともなって電子受容体が還元される。酵素反応終了後、還元された電子受容体を電気化学的に酸化し、このとき得られる酸化電流値から試料液中の基質濃度を求めることができる。

【0003】

上記のようなバイオセンサによれば、原理的には、測定対象物質を基質とする酵素を選択することによって、様々な物質の測定が可能である。

例えば、酵素にグルコースオキシダーゼを選択すると、試料液中のグルコース濃度を測定するグルコースセンサを作製することができる。

上記のような構成のバイオセンサでは、通常、酵素は、乾燥状態でセンサ内に保持されている。酵素は、蛋白質を主成分とするため、空气中などの水分に長期間接すると、変性してしまう危険性がある。また、極端な場合、酵素が失活してしまう危険性がある。

そのため、センサを長期間保存すると、酵素の活性が低下して、基質と反応する酵素量が不足してしまい、得られる応答電流値が基質の濃度に比例しなくなる場合がある。

したがって、保存安定性に優れたバイオセンサを得るためにには、酵素の近傍に、酵素の活性が長期間保持されるような環境を整えることが重要である。さらに、酵素反応時に電子や基質の移動が円滑に行われるようになり、センサの応答性を高めることも必要である。

【0004】

一方、高性能なグルコースセンサを作製するため、従来は、酵素としてピロロ

キノリンキノンを補酵素としたグルコースデヒドロゲナーゼ（以下、「PQQ-GDH」という。）を用いていた。PQQ-GDHを用いるグルコースセンサは、PQQ-GDHそのものの触媒反応に酸素が関与しないため、酵素反応が血中などの溶存酸素の影響を全く受けないという特性を有する。そのため、このグルコースセンサにて得られる測定値は、試料液中の酸素分圧によってはならないことがない。すなはち、高性能なセンサを得ることができる。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

しかし、グルコースセンサの酵素としてPQQ-GDHを用いた場合、保存することによって応答値が低下するという問題点があった。応答値の低下は、グルコースの正確な定量の妨げとなる。

本発明は、このような問題点に鑑み、保存安定性に優れた高性能なグルコースセンサを提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明によるグルコースセンサは、電気絶縁性基板、前記基板上に設けられた少なくとも作用極と対極を有する電極系、および前記電極系に接してまたはその近傍に形成され、少なくともピロロキノリンキノンを補酵素としたグルコースデヒドロゲナーゼを含む反応層を具備するグルコースセンサにおいて、前記反応層が、グルコン酸、およびグルコン酸の塩からなる群より選択される少なくとも1種の添加剤を含むことを特徴とする。

前記反応層は、さらに、フタル酸、フタル酸の塩、マレイン酸、マレイン酸の塩、コハク酸、およびコハク酸の塩からなる群より選択される少なくとも1種の添加剤を含むことが好ましい。

前記反応層は、さらにカルシウムイオンを含むことが好ましい。

前記グルコン酸の塩は、グルコン酸カリウム、グルコン酸ナトリウム、グルコン酸カルシウム、グルコン酸コバルト、またはグルコン酸銅であることが好ましい。

前記反応層は、さらに電子メディエータを含むことが好ましい。

【0007】

【発明の実施の形態】

上記のように、本発明のグルコースセンサは、酵素としてPQQ-GDHを含む反応層に、グルコン酸および／またはその塩を添加したものである。

本発明者らは、PQQ-GDHを含む反応層に、グルコン酸および／またはその塩を添加すると、センサの保存安定性を著しく向上できることを見いたした。

グルコン酸および／またはその塩が、温度、湿度、電荷の状態などの環境の変化からPQQ-GDHを保護し、これによって保存安定性が向上するものと思われる。このような効果を高めるには、グルコン酸および／またはその塩とPQQ-GDHの混合溶液を反応層形成部位に滴下し、乾燥する方法により反応層を形成するのが好ましい。この方法により反応層を形成すると、酵素がグルコン酸によって分子レベルで取り囲まれるため、温度、湿度、電荷の状態などの環境の変化からPQQ-GDHを有効に保護することができる。その結果、酵素の活性を長期間安定させることができるのである。

上記のような効果が期待できる添加剤は、グルコン酸の他、グルコン酸カリウム、グルコン酸ナトリウム、グルコン酸カルシウム、グルコン酸コバルト、グルコン酸銅などがあげられる。特に、グルコン酸カリウムを用いると、保存安定性および応答特性に優れ、プランク値の非常に小さいグルコースセンサを得ることができる。ここで、プランク値とは、基質であるグルコースを全く含まない試料液、例えば水、を用いた場合のセンサ応答値である。

フタル酸、マレイン酸、コハク酸、およびそれらの塩は、それ単独では、グルコン酸およびその塩には及ばないが、PQQ-GDHを保護する効果を有しているから、グルコン酸またはその塩とともに添加すると、相乗的な効果として、センサの保存安定性をより向上することができる。

上記のような添加剤は水に溶けやすいので、これを反応層に含ませておくと、試料液を反応層に添加した際、反応層は直ちに試料液に溶解し、酵素反応と電極反応を円滑に進めることができて都合がよい。

【0008】

フタル酸、マレイン酸、コハク酸、およびそれらの塩は、すべて緩衝剤として

使用することができる化合物であり、必要に応じて塩酸、酢酸などの酸やNaOH、KOHなどのアルカリにより所定のpHに調製して反応層形成材に添加すればよい。好適なpHは、5.0~8.5である。もちろん、ほかの緩衝液にこれらの添加剤を配合したものを用いてもよい。

上記グルコン酸またはその塩の添加量は、試料液として血液0.5~5μlを測定対象とする使い捨てタイプのセンサでは、酵素量0.2~20Uに対して1.5~150μgの範囲であればよく、保存安定性とブランク値の低減化という観点から、15~50μgであるのが好ましい。一方、フタル酸、マレイン酸、コハク酸、およびそれらの塩の添加量は、前記サンサに対して、0.25~2.5μgであるのが好ましい。なお、Uはユニット(unit)を表す。

他の好ましい添加剤として、カルシウムイオンを与える塩化カルシウムなどがある。一般に、カルシウムイオンは、PQQ-GDHが二量体を形成する際に必要とする。従って、反応層形成材に塩化カルシウムなどによりカルシウムイオンを導入すると、センサの作製中および作製後において、PQQ-GDHが二量体へ解離するのを防ぎ、その活性保持に役立つ。塩化カルシウムの添加量は、上記のセンサに対して、5~70ng(ナノグラム)であるのが好ましい。

【0009】

本発明のバイオセンサの反応層には、酵素反応に伴って還元される電子メディエータを含有させるのが好ましい。この電子メディエータには、フェリシアン化カリウム、p-ベンゾキノンおよびその誘導体、フェナジンメトサルフェート、メチレンブルー、フェロセンおよびその誘導体などを用いることができる。

本発明のバイオセンサの反応層には、親水性高分子を含有させてもよい。反応層中に親水性高分子を添加することにより、電極系表面または基盤表面からの反応層の剥離を防ぐことができる。さらに、親水性高分子は、反応層表面の割れを防ぐ効果も有しており、バイオセンサの信頼性を高めるのに効果的である。

このような親水性高分子としては、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、メチルセルロース、エチルセルロース、エチルヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルエチルセルロース、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、ポリリジンなどのポリ

アミノ酸、ポリスチレンスルホン酸、ゼラチンおよびその誘導体、アクリル酸およびその塩の重合体、メタクリル酸およびその塩の重合体、スターチおよびその誘導体、無水マレイン酸およびその塩の重合体、アガロースゲルおよびその誘導体が好適に用いられる。

【0010】

バイオセンサ内における反応層は、電気絶縁性基板上に形成された電極系のほか、本発明の効果を損なわない限り、種々の位置に配置することができる。例えば、前記基板の電極系上以外の場所にも配置することができる。また、バイオセンサは、カバー部材を含むことが好ましい。このカバー部材は、前記基板に組み合わされて基板との間に前記電極系に試料液を供給する試料液供給路を形成する。このカバー部材の試料液供給路に露出する面に、前記反応層を配置することもできる。

酵素反応に伴い還元された電子メディエータを酸化する電流の測定方法としては、作用極と対極のみの二電極方式と、参照極を加えた三電極方式があり、三電極方式の方がより正確な測定が可能である。

【0011】

ここで、本発明のバイオセンサの反応層には、前記添加剤に加えて、本発明の効果を損なわない範囲で他の安定化剤を添加してもよい。

このような安定化剤としては、例えば金属塩、蛋白質、アミノ酸、糖、有機酸、界面活性剤などをあげることができる。

金属塩としては、例えば、ストロンチウム、マンガンなどのハロゲン化物のほか、これらの硫酸塩、硝酸塩などでもよい。

蛋白質としては、酵素活性に影響を与えないものであるのが好ましく、例えばウシ血清アルブミン（B S A）、卵アルブミン、ゼラチンなどをあげることができる。

アミノ酸としては、例えばリジン、ヒスチジン、グルタミン酸などの一般的なもののか、グリシルグリシン、ポリリジンなども用いることができる。なかでも、水溶性の高いものが好ましい。

【0012】

糖としては、単糖、二糖、オリゴ糖および多糖など、種類を問わずに用いることができる。また、これらの誘導体も用いることができる。具体的には、例えばグルコース、フラクトース、ガラクトース、マンノース、キシロース、スクロース、ラクトース、マルトース、トレハロース、マルトトリオース、マルトシルサイクロデキストリン、 α -サイクロデキストリン、 β -サイクロデキストリン、 γ -サイクロデキストリン、デキストリン、アミロース、グリコーゲン、デンプン、イヌリン、グルコサミン、イノシトール、マンニトール、ソルビトール、リビトールおよびデオキシグルコースなどをあげることができる。

有機酸としては、例えば α -ケトグルタル酸、リンゴ酸、フマール酸、コール酸およびデオキシコール酸などがあげられる。

界面活性剤としては、非イオン性のものが好ましい。

【0013】

その他、ホウ酸、ホウ砂、塩化カリウム、塩化ナトリウム、硫酸アンモニウム、グリセロール、フィコール、EDTA、EGTA、DTT、DTE、GSH、2-メルカプトエタノールなどを添加してもよい。

これらの安定化剤の添加量は、グルコースデヒドロゲナーゼ1.0重量部に対して安定化剤0.0001~1.0重量部が好ましい。

上述の添加剤を含み、さらに要すれば前記安定化剤を含む本発明のピロロキノリンキノンを補酵素としたグルコースセンサは、安価に、しかも酵素の基本性能に悪影響を与えることなくその性能を保持することができる。

また、本発明で用いる補酵素であるピロロキノリンキノンとしては、いずれの起源のものも用いることができる。

【0014】

【実施例】

以下に、実施例を用いて本発明を説明するが、本発明はこれらのみに限定されるものではない。

図1は、本発明の一実施例におけるバイオセンサの反応層を取り除いた分解斜視図である。ポリエチレンテレフタレートからなる電気絶縁性基板1上に、スクリーン印刷により銀ペーストを印刷し、リード2および3を形成している。つい

で、樹脂バインダーを含む導電性カーボンペーストを基板1上に印刷して作用極4を形成している。この作用極4は、リード2と接触している。さらに、この基板1上に、絶縁性ペーストを印刷して絶縁層6を形成している。絶縁層6は、作用極4の外周部を覆っており、これにより作用極4の露出部分の面積を一定に保っている。そして、樹脂バインダーを含む導電性カーボンペーストをリード3と接触するように基板1上に印刷してリング状の対極5を形成している。

【0015】

上記の絶縁性基板1に、後述のように反応層を形成した後、スリット10を有するスペーサ8および空気孔11を備えたカバー9を図1の一点鎖線で示すような位置関係をもって接着することにより、バイオセンサが作製される。スペーサ8のスリット10の部分に試料液供給路が形成される。センサの端部におけるスリット10の開放端部は、試料液供給路への試料供給口となる。

図2は、本発明によるバイオセンサの縦断面図である。電極系を形成した基板1上に、酵素および電子メディエータを含む反応層7が形成されている。反応層7は、電極系上に形成されるのが好ましいが、電極系の近傍、例えば試料液供給路に露出するように、カバー側に形成されていてもよい。反応層7は、図示の例では、親水性高分子層7aと、その上に形成されたPQQ-GDHと添加剤を含む層7bからなる。

【0016】

〈比較例1〉

図1の基板1の電極系上に、親水性高分子であるカルボキシメチルセルロースのナトリウム塩（以下、「CMC」と略す。）の0.5wt%水溶液を $5\mu l$ 滴下し、50℃の温風乾燥器中で10分間乾燥させ、CMC層7aを形成した。続いて、1000U/mlのPQQ-GDHおよび電子メディエータとして50μMのフェリシアン化カリウムを含む混合水溶液をCMC層7a上に $5\mu l$ 滴下し、乾燥して、層7bを形成した。このようにしてグルコースセンサを作製した。

つぎに、試料液として、グルコース濃度が30～620mg/dlとなるよう調製した血液を用意した。そして、この試料液を反応層7上に滴下した。グルコースを含む試料液が反応層に供給されると、試料内のグルコースはPQQ-G

DHにより酸化される。そして、これと同時に反応層中のフェリシアン化カリウムがフェロシアン化カリウムに還元される。ここで、試料液を滴下してから30秒後に、対極5を基準にして作用極4に+0.5Vの電圧を印加して、フェロシアン化カリウムを酸化した。そして、5秒後に対極と作用極の間を流れる電流値を測定した。

【0017】

種々のグルコース濃度に調製された血液に対して電流値を測定し、横軸にグルコース濃度、縦軸に電流値をプロットしてセンサの応答特性図を作成した（初期応答）。その結果を図3に実線で示す。

また、同様にして作製したバイオセンサを40℃において1週間保存した後、このバイオセンサの応答特性図を作成した。その結果を図3に点線で示す。

図3より、濃度と電流値との間には一定の相関性があることがわかる。しかし、作製直後のセンサに比較して、40℃で1週間保存後のセンサの応答性が低下していることがわかる。

【0018】

《実施例1》

比較例1と同様にしてCMC層7aを形成した後、1000U/m1のPQQ-GDH、50μMのフェリシアン化カリウムおよび40mMのグルコン酸カリウムを水1m1に溶解した混合溶液を、CMC層7a上に5μl滴下し乾燥して、層7bを形成した。このようにしてグルコースセンサを作製した。

つぎに、比較例1と同様にして、センサ作製直後および40℃で1週間保存した後の応答特性図を作成した。その結果を図4にそれぞれ実線および点線で示す。

図4より、得られたセンサには一定の相関性があることがわかる。また、作製直後のセンサに比較して、40℃で1週間保存後のセンサの応答性のうち、特に400mg/dl以上の領域の応答性低下が小さくなっていることがわかる。これにより、グルコン酸カリウムを添加することで、グルコースセンサの保存特性が改善されることがわかる。

【0019】

〈実施例2〉

比較例1と同様にしてCMC層7aを形成した後、1000U/mlのPQQ-GDH、50μMのフェリシアン化カリウム、40mMのグルコン酸カリウムおよび20μMのフタル酸水素カリウムを含む混合水溶液を、CMC層7a上に5μl滴下し乾燥して、層7bを形成した。このようにしてグルコースセンサを作製した。

つぎに、比較例1と同様にして、センサ作製直後および40℃で1週間保存した後の応答特性図を作成した。その結果を図5にそれぞれ実線および点線で示す。

図5より、得られたセンサには一定の相関性があることがわかる。また、作製直後のセンサと40℃で1週間保存後のセンサの応答特性にはほとんど差はなく、得られたセンサの保存特性が改善されていることがわかる。

【0020】

〈実施例3〉

比較例1と同様にしてCMC層7aを形成した後、1000U/mlのPQQ-GDH、50μMのフェリシアン化カリウム、40mMのグルコン酸カリウムおよび20μMのマレイン酸を含む混合水溶液を、CMC層7a上に5μl滴下し乾燥して、層7bを形成した。このようにしてグルコースセンサを作製した。

つぎに、比較例1と同様にして、センサ作製直後および40℃で1週間保存した後の応答特性図を作成した。その結果を図6にそれぞれ実線および点線で示す。

図6より、得られたセンサには一定の相関性があることがわかる。また、作製直後のセンサと40℃で1週間保存後のセンサの応答特性にはほとんど差はなく、得られたセンサの保存特性が改善されていることがわかる。

【0021】

〈実施例4〉

比較例1と同様にしてCMC層7aを形成した後、1000U/mlのPQQ-GDH、50μMのフェリシアン化カリウム、40mMのグルコン酸カリウムおよび20μMのこはく酸を含む混合水溶液を、CMC層7a上に5μl滴下し

乾燥して、層7bを形成した。このようにしてグルコースセンサを作製した。

つぎに、比較例1と同様にして、センサ作製直後および40℃で1週間保存した後の応答特性図を作成した。その結果を図7にそれぞれ実線および点線で示す。

図7より、得られたセンサには一定の相関性があることがわかる。また、作製直後のセンサと40℃で1週間保存後のセンサの応答特性にはほとんど差はない、得られたセンサの保存特性が改善されていることがわかる。

【0022】

〈実施例5〉

比較例1と同様にしてCMC層7aを形成した後、1000U/mlのPQQ-GDH、50μMのフェリシアン化カリウム、40mMのグルコン酸カリウム、20μMのフタル酸水素カリウムおよび75μMの塩化カルシウムを含む混合水溶液を、CMC層7a上に5μl滴下し乾燥して、層7bを形成した。このようにしてグルコースセンサを作製した。

つぎに、比較例1と同様にして、センサ作製直後および45℃で1週間保存した後の応答特性図を作成した。その結果を図8にそれぞれ実線および点線で示す。

図8より、得られたセンサには一定の相関性があることがわかる。また、作製直後のセンサと45℃で1週間保存後のセンサの応答特性にはほとんど差はない、45℃で1週間という高温保存条件において、得られたセンサの保存性が優れていることがわかる。

【0023】

【発明の効果】

以上のように本発明によれば、保存安定性に優れ、かつ高性能なグルコースセンサを得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の一実施例におけるグルコースセンサの反応層を除いた斜視図である。

【図2】

図1に示すグルコースセンサの要部の縦断面図である。

【図3】

本発明の比較例として作製したグルコースセンサの応答特性図である。

【図4】

本発明の一実施例におけるグルコースセンサの応答特性図である。

【図5】

本発明の他の実施例におけるグルコースセンサの応答特性図である。

【図6】

本発明のさらに他の実施例におけるグルコースセンサの応答特性図である。

【図7】

本発明の他の実施例におけるグルコースセンサの応答特性図である。

【図8】

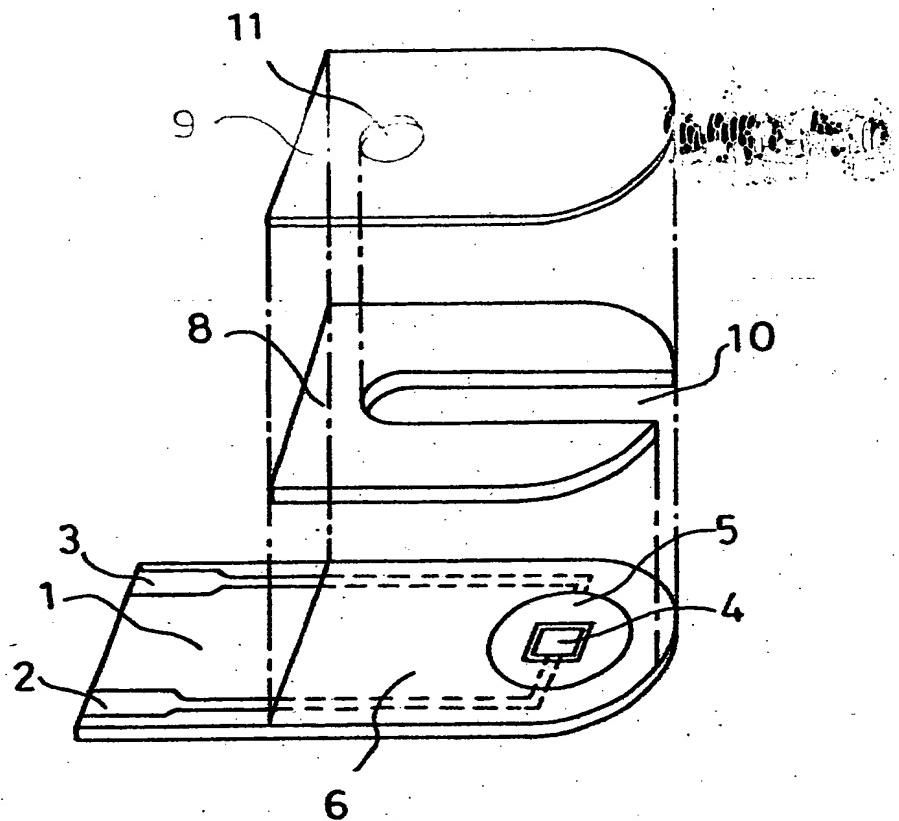
本発明のさらに他のグルコースセンサの応答特性図である。

【符号の説明】

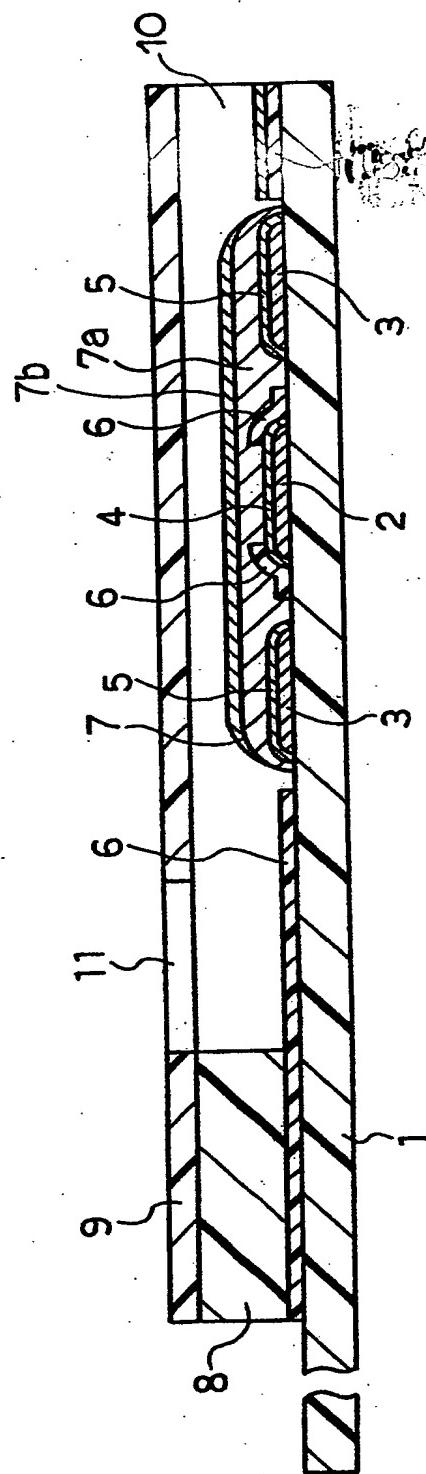
- 1 絶縁性基板
- 2、3 リード
- 4 作用極
- 5 対極
- 6 絶縁層
- 7 反応層
- 7 a 親水性高分子層
- 7 b PQQ-GDHを含む層
- 8 スペーサ
- 9 カバー
- 10 スリット
- 11 空気孔

【書類名】 図面

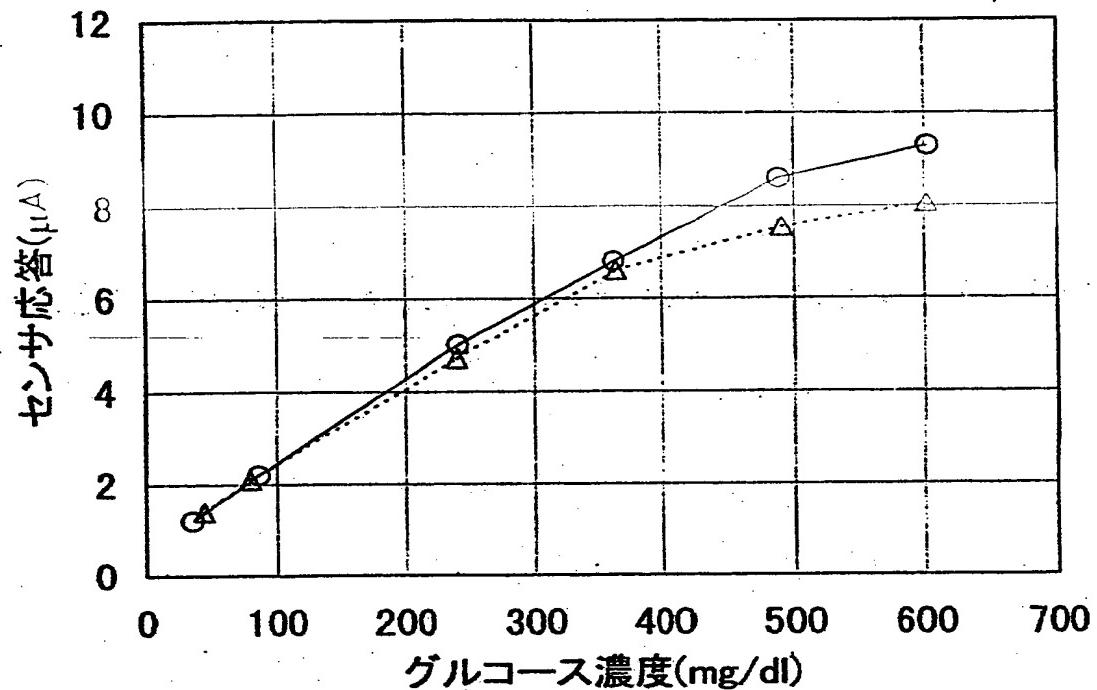
【図1】



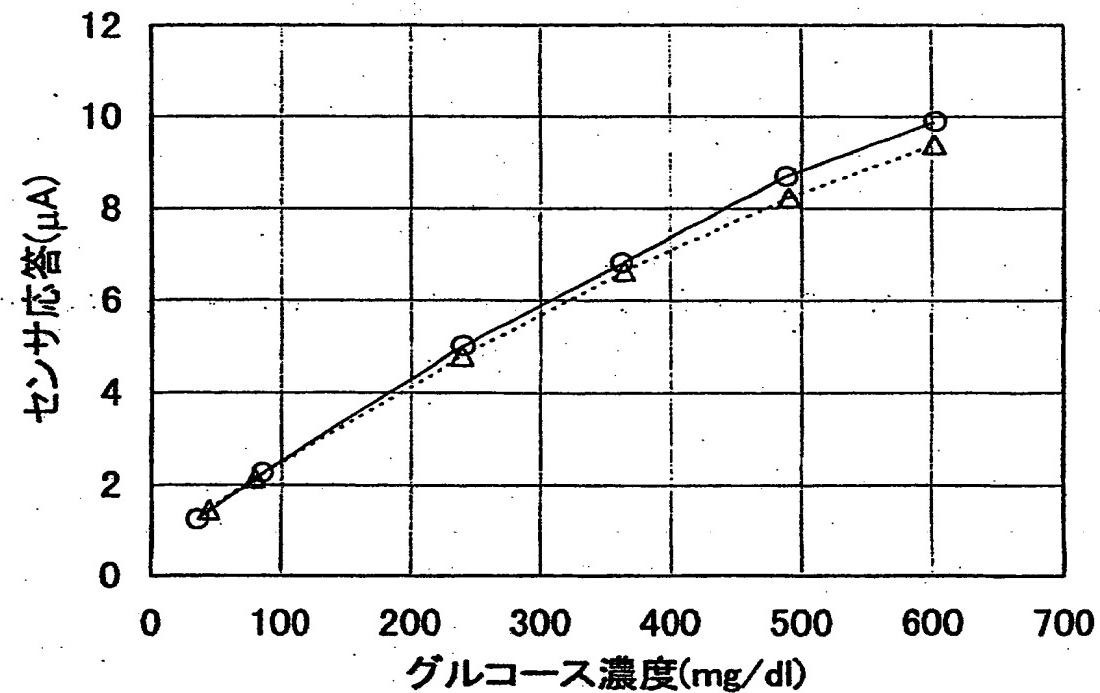
【図2】



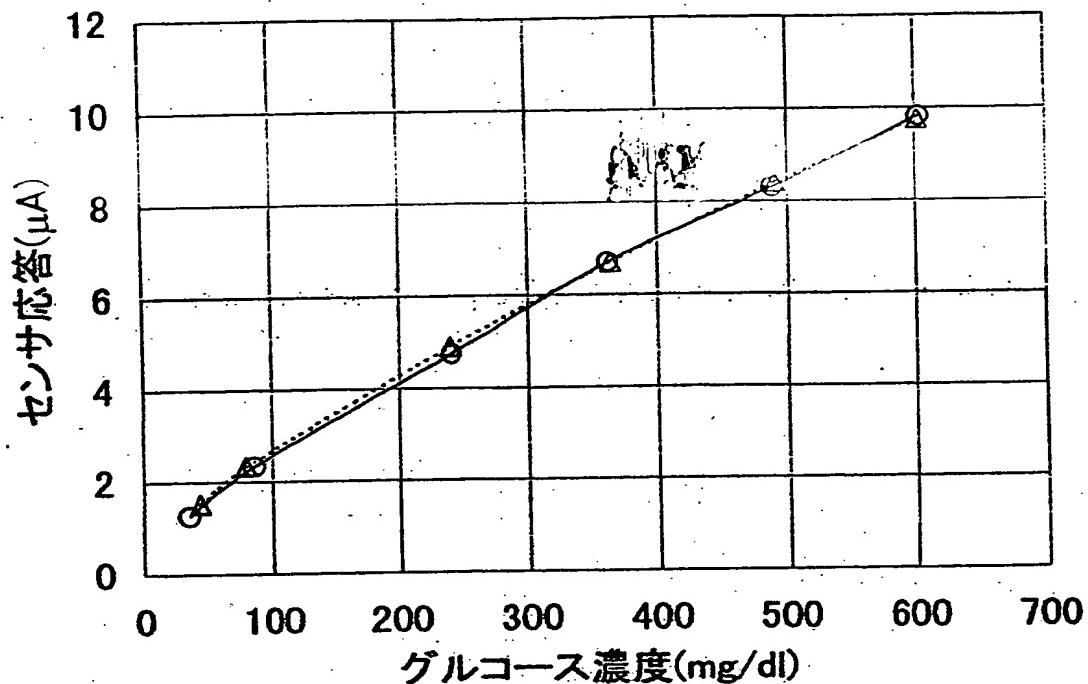
【図3】



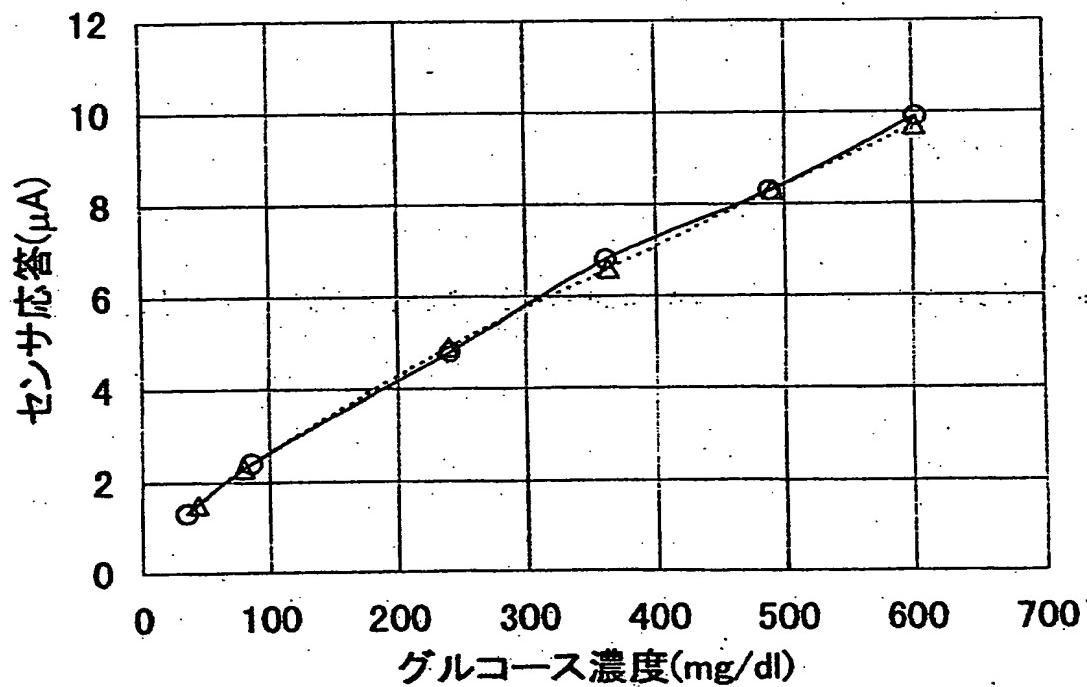
【図4】



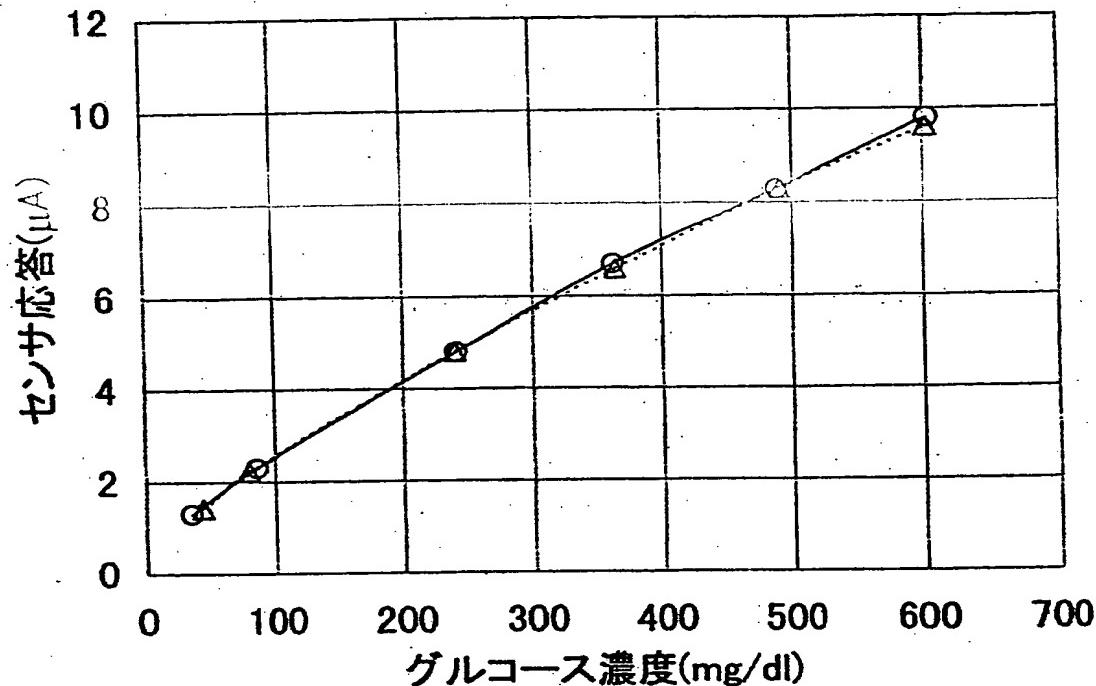
【図5】



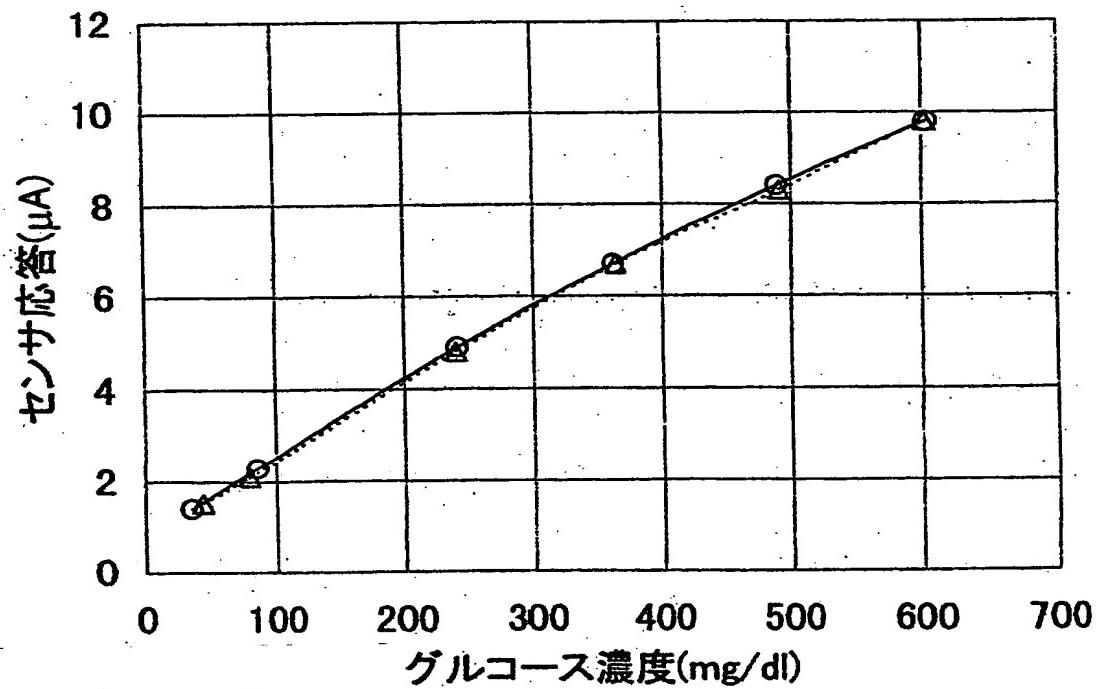
【図6】



【図7】



【図8】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 保存安定性に優れ、高性能なグルコースセンサを提供する。

【解決手段】 電気絶縁性基板、前記基板上に設けられた少なくとも作用極と対極とする電極系、および前記電極系に接してまたはその近傍に形成され、少なくともピロロキノリンキノンを補酵素としたグルコースデヒドロゲナーゼを含む反応層を具備し、前記反応層が、グルコン酸およびその塩からなる群より選択される少なくとも1種の添加剤を含むグルコースセンサ。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号 平成11年 特許願 第284871号
受付番号 59900976476
書類名 特許願
担当官 当上席 0090
作成日 平成11年10月 7日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成11年10月 5日

次頁無

出願人履歴情報

識別番号 [000005821]

1. 変更年月日 1990年 8月28日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府門真市大字門真1006番地

氏 名 松下電器産業株式会社

This Page Blank (uspto)